



N° 755.763

Classification internationale :

C 22 C

Brevet mis en lecture le :

- 4 - 3 - 1971

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

## BREVET D'INVENTION

Le Ministre des Affaires Économiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;

Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;

Vu le procès-verbal dressé le 4 septembre 1970 à 15 h. 30

au Service de la Propriété Industrielle;

## ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré aux Stés dites : J. E. SIEBEL SONS' COMPANY et THE DOW CHEMICAL COMPANY, resp. 4055 West Peterson Avenue, Chicago, Comté de Cook, Etat de L'Illinois, et Midland, Comté de Midland, Etat de Michigan, (Etats-Unis d'Amérique), repr. par MM. J. Gevers & Cie à Bruxelles, un brevet d'invention pour : Stabilisants de mousse pour boissons à base de malt,

qu'elles déclarent avoir fait l'objet d'une demande de brevet déposée aux Etats-Unis d'Amérique le 4 septembre 1969, n° 565.275 au nom de MM. E. Segal et K.G. Scheffel dont elles sont les ayants droit.

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exhaustivité de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Le ministre des Affaires Économiques tient un état détaillé de la situation de l'invention.

Le Directeur Général,

100-100-1

MEMOIRE DESCRIPTIF

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

au nom de :

J. E. SIEBEL SONS' COMPANY

et

THE DOW CHEMICAL COMPANY

pour :

"Stabilisants de mousse pour boissons à base de malt"

Priorité d'une demande de brevet aux Etats-Unis d'Amérique, déposée le 4 septembre 1969, sous le n° 855275 au nom de Edward SEGEL et Kenneth George SCHEFFEL

---

e

1  
2

On connaît bien l'importance d'un col de mousse attrayant de longue durée et de la clarté brillante du liquide dans l'augmentation de l'attrait esthétique d'un verre de bière ou d'une autre boisson à base de malt. Le col mousseux sur un verre de bière froid 5 est une caractéristique reconnue depuis longtemps et qui distingue la bière des autres boissons. Un autre facteur esthétique apparenté est l'adhérence ou "accrochage" sous forme de mousse de la matière déposée sur la paroi du verre à boire, lorsque celui-ci a été vidé et que la mousse de bière s'est affaissée. Ce dépôt est généralement 10 sous la forme d'un réseau variant depuis un voile irrégulier peu abondant jusqu'à une sorte de dentelle uniforme et importante. Pour beaucoup de personnes, une bière présentant une mousse avec un accrochage uniforme dense a non seulement un attrait puissant mais est également considérée comme équilibrée de façon satisfaisante 15 en ce qui concerne ses composants.

La nécessité de stabilisants de mousse plus efficaces dans l'industrie de la brasserie est devenue de plus en plus apparente au cours des récentes années, en particulier du fait de l'utilisation croissante de certains types d'extraits de houblon et de composés chimique de pasteurisation. Ces deux modifications de traitement peuvent cependant diminuer la mousse naturelle de la bière terminée. 20

Bien que l'on ait suggéré de nombreuses matières comme stabilisants des mousses de bière, un succès commercial exige un stabilisant qui soit tout à fait compatible avec le système colloïdal complexe de ces boissons. Un stabilisant efficace ne devrait pas être préjudiciable à la brillance de la boisson, ne devrait pas nuire à son "accrochage" ou ne devrait pas diminuer sa stabilité à la conservation par formation graduelle d'un trouble ou formation 25 d'un dépôt. Comme la composition du système colloïdal diffère d'une production à l'autre en raison de variations mineures dans les matières premières et le procédé de brassage, le stabilisant doit lui-même être d'une qualité uniforme et suffisamment actif pour compenser les variations normales du produit.

35 Le concept général d'utilisation de dérivés de cellulose comme stabilisants des mousses pour des systèmes aqueux est ancien. A titre d'exemple, on a employé des éthers de carboxyméthyl hydroxyéthyl cellulose et d'hydroxypropyl méthyl cellulose pour stabi-

liser les mousse dans des liquides aqueux, notamment dans les bières.

Cependant, en pratique, en dépit des essais répétés, aucune brasserie n'a pu utiliser un éther de cellulose comme stabilisant de mousse dans le cadre d'une production régulière. Un rendement irrégulier et des effets secondaires erratiques ont empêché une utilisation commerciale généralisée. Les dérivés de cellulose que l'on a essayé ne présentent pas d'équilibre requis des propriétés physiques et chimiques nécessaires à la fois pour une stabilité améliorée de la mousse et pour une compatibilité régulière.

On a maintenant découvert une nouvelle famille de stabilisants de mousse pour boissons fermentées à base de malt, ces stabilisants assurant une stabilité améliorée de la mousse et pouvant être facilement dispersés dans la boisson sous les conditions normales de traitement, ces stabilisants étant également compatibles avec les agents chimiques de pasteurisation, tels que le p-hydroxybenzoate de n-heptyle et le gallate d'octyle, et efficaces en combinaison avec ceux-ci.

La présente invention concerne, par conséquent, un stabilisant de mousse pour boisson fermentée à base de malt, ce stabilisant étant constitué par des éthers d'hydroxyalkyl carboxyméthyl cellulose solubles dans l'eau. Les éthers de cellulose de l'invention ont une substitution d'hydroxyalkyle molaire d'au moins 1,2, les groupes d'hydroxyalkyle contenant 3 ou 4 atomes de carbone et un degré de substitution de carboxyméthyle de 0,2 à 0,6. La substitution d'hydroxyalkyle molaire est de préférence de l'ordre de 1,2 à 2,5 et le degré de substitution de carboxyméthyle est de préférence de 0,3 à 0,5. Des stabilisants de mousse particulièrement efficaces sont les éthers d'hydroxyalkyl carboxyméthyl cellulose qui donnent des solutions aqueuses à 2% en poids et qui ont une viscosité de 20 à 8.000 centipoises à 20°C et à un pH de 7.

De plus, l'invention concerne le procédé de traitement de boissons fermentées à base de malt en vue d'augmenter la stabilité de mousse, ce procédé comprenant l'addition à la boisson d'un stabilisant formé par un éther d'hydroxyalkyl carboxyméthyl cellulose, soluble dans l'eau, de préférence en une proportion de 10 à 200 parties en poids du stabilisant pour 1 million de parties en poids de la boisson.

Ce procédé est particulièrement intéressant pour des boissons fermentées à base de malt non alcooliques et alcooliques carbonatées, notamment, par exemple, la bière, l'ale, le stout, la bière brune anglaise ou porter, la bière blonde allemande ou lager et les boissons ressemblant à la bière. Le terme "bière" est donc utilisé pour englober toutes ces boissons carbonatées à base de malt.

L'élément essentiel du procédé est l'utilisation d'éthers cellulosaques particuliers, solubles dans l'eau, présentant un équilibre de groupes d'hydroxyalkyle  $C_3-C_4$  non ioniques et de groupes de carboxyméthyle anioniques, cet équilibre ayant été déterminé après des recherches et des essais poussés. La compatibilité des stabilisants améliorés de mousse avec le système colloidal aqueux complexe dépend de la substitution particulière de l'éther de cellulose. C'est ainsi que les éthers convenables ont une substitution hydroxyalkyle  $C_3-C_4$  molaire d'au moins 1,2 et un degré de substitution de carboxyméthyle de 0,2 à 0,6. On préfère les éthers hydroxypropyl carboxyméthyl cellulose ayant une substitution molaire d'hydroxypropyle de 1,2 - 2,5 et un degré de substitution de carboxyméthyle de 0,3 à 0,5.

On prépare par des procédés courants les éthers d'hydroxyalkyl carboxyméthyl cellulose en question. C'est ainsi qu'on peut les préparer par hydroxyalkylation d'une carboxyméthyl cellulose ayant le degré requis de substitution de carboxyméthyle, avec de l'oxyde de propylène ou de l'oxyde de butylène. On peut aussi faire réagir une alcali cellulose finement divisée en une seule étape avec un mélange de chloroacétate de sodium ou d'acide chloroacétique et d'oxyde d'alkylène  $C_3-C_4$ , ceci pouvant se faire également par une réaction à deux étapes distinctes. On peut utiliser un procédé à pâte de diluant organique aussi bien que d'autres procédés connus utilisant un éther de cellulose sec ou aqueux, les meilleurs résultats étant obtenus avec une répartition bien uniforme des groupes substituants d'hydroxyalkyle et de carboxyméthyle dans l'éther de cellulose.

Le poids moléculaire de l'éther de cellulose, tel que figuré par la viscosité courante d'une solution aqueuse à 2% de l'ordre de 20 à 8.000 centipoises au pH de 7,0 et à 20°C ne semble pas critique pour la stabilisation des mousse. Aux faibles concentrations requises, les éthers de cellulose se dispersent facilement

dans la bière sans effet important sur l'aptitude au traitement de celle-ci.

Une stabilisation efficace des mousses exige habituellement une concentration d'éther de cellulose de 10 à 200 parties par million, de préférence de 20 à 80 parties par million. Une certaine amélioration est perceptible à des concentrations n'atteignant que 5 parties par million. On peut utiliser des concentrations supérieures à 200 parties par million mais les avantages ne sont pas en proportion de l'augmentation des frais.

Le moment de l'addition du stabilisant de mousse formé par l'éther de cellulose, après fermentation, n'est pas critique. Cependant, on l'ajoute de préférence sous forme d'une solution aqueuse durant le traitement final avant emballage pour le consommateur. A titre d'exemple, on peut injecter le stabilisant dans le conduit de transfert de bière suivant la filtration primaire, après le stade de finition mais avant la filtration finale, ou encore après la filtration finale suivant les exigences opératoires d'une installation particulière utilisée.

Jusqu'à récemment, la bière mise en récipients a, d'une manière générale, été pasteurisée à chaud pour empêcher une croissance microbiologique. Cependant, des agents chimiques de pasteurisation sont actuellement utilisés par de nombreux brasseurs pour lutter contre les bactéries et les champignons durant le stockage avant la consommation. Des essais avec deux bactéricides du commerce, à savoir le p-hydroxybenzoate de n-heptyle et le gallate d'octyle, montrent que les stabilisants améliorés formés par des éthers de cellulose, que l'on vient de décrire, améliorent les propriétés de mousse des bières contenant de tels agents antimicrobiens et sont tout à fait compatibles pour ce qui concerne d'autres propriétés. En réalité, on a trouvé que l'utilisation de ces éthers d'hydroxy-alkyl carboxyméthyl cellulose améliore également la stabilité du trouble à froid d'une bière traitée par du p-hydroxybenzoate de n-heptyle.

Les exemples suivants illustrent encore la présente invention et ses avantages. A moins de spécifications contraires, toutes les parties et tous les pourcentages sont donnés en poids.

#### EXEMPLE 1

A. A une pâte d'alcali cellulose préparée en utilisant

107 parties (0,66 mole) de cellulose finement divisée, 169 parties (1,86 mole) de NaOH aqueux à 44% et 1070 parties d'alcool t-butylique, on ajoute 48 parties (0,38 mole) d'acide chloroacétique aqueux à 75%. Ensuite, on chauffe graduellement le mélange jusqu'à 70°C sur une période de 2 heures, avec agitation et purge à l'azote. On refroidit le réacteur, on ajoute 198 parties (3,40 moles) d'oxyde de propylène, et on chauffe ensuite à 70°C pendant 4 heures. Le produit est précipité au pH de 3, il est filtré et il est lavé avec de l'acétone aqueuse pour séparer les sels sous-produits. Une pâte de l'éther purifié est neutralisée jusqu'à obtention d'une solution aqueuse d'un pH de 7,0 à 8,0 et l'hydroxypropyl carboxyméthyl cellulose sous la forme sodium est récupérée, séchée et broyée en une fine poudre.

Par analyse, cet éther soluble dans l'eau montre une substitution molaire d'hydroxypropyle de 1,70, un degré de substitution de carboxyméthyle de 0,40 et une viscosité en solution aqueuse à 2% de 127 centipoises au pH de 7,0 et à 20°C.

B. Au cours d'un autre traitement, on mélange 200 parties (1,73 mole) de cellulose finement divisée et on traite par pulvérisation avec 280 parties (3,50 moles) de NaOH à 50% et de 210 parties (1,33 mole) d'acide chloroacétique à 60%. On chauffe le mélange à 50-60°C pendant 1 heure, on le refroidit et on y ajoute 460 parties (7,93 moles) d'oxyde de propylène. Après un nouveau chauffage à environ 50°C pendant 3 heures et ensuite brièvement à 75°C, on neutralise le produit de réaction avec de l'acide acétique, on le lave et on le séche. Il a une substitution molaire d'hydroxypropyle de 1,52, un degré de substitution de carboxyméthyle de 0,43 et une viscosité en solution aqueuse à 2% sous la forme de sel de sodium de 1530 centipoises au pH de 7,0 et à 20°C.

C. Au cours d'un autre traitement sous des conditions similaires, on prépare un éther d'hydroxypropyl cellulose en faisant réagir de l'alcali cellulose avec de l'oxyde de propylène jusqu'à une substitution molaire d'hydroxypropyle de 1,4. Ensuite, l'hydroxypropyl cellulose est carboxyméthylée par réaction avec du chloroacétate de sodium pour donner un éther de cellulose mixte ayant un degré de substitution de carboxyméthyle de 0,55 et une viscosité en solution aqueuse à 2% de 11 centipoises au pH de 7,0 et à 20°C.

Des essais de départ ont été faits en ajoutant 40 parties

par million des éthers d'hydroxypropyl carboxyméthyl cellulose sous forme d'une solution aqueuse dans des bouteilles prévues pour la vente au détail d'une bière commerciale. Ces bouteilles sont refroidies à 5°C et examinées à la vue pour déterminer la présence d'un trouble. Ensuite, les propriétés de mousse sont déterminées en versant la bière traitée dans des verres propres et en mesurant la hauteur de mousse et la vitesse d'affaissement de celle-ci. En même temps, l' "accrochage" de la mousse et son velouté sont cotés à la vue. Ensuite, les meilleurs additifs ont été essayés encore dans des installations pilotes, l'éther de cellulose étant ajouté avant la filtration finale et avant la mise en bouteilles. La stabilité de la mousse a été mesurée à la fois par la méthode de déversement dans un verre et par la méthode dite "Sigma Test" de la "American Society of Brewing Chemists".

15 Les résultats des essais sont donnés dans le tableau I suivant pour deux éthers d'hydroxypropyl carboxyméthyl préparés par le procédé général B. ci-dessus. Dans ce tableau, le symbole HPA désigne l'alginate d'hydroxypropyle, et le symbole HPCMC désigne l'hydroxypropyl carboxyméthyl cellulose.

20 TABLEAU I  
Stabilité de la mousse

Essais	Additifs d'essai <sup>a</sup>	Trouble	Affaissement, minutes	Accrochage <sup>b</sup>
1	néant	109	6:10	E
2	40 ppm de HPA	118	6:38	VG <sup>+</sup>
3	40 ppm de HPCMC-2,1	121	6:36	E
4	40 ppm de HPCMC-2,2	124	6:43	E
a.	HPCMC-2,1 : 2,0 HP+0,43 CM HPCMC-2,2 : 1,4 HP+0,43 CM	(HP = hydroxypropyle et CM = carboxyméthyle)		
30 b.	E - Excellent; VG - très bon.			

À titre d'autre essai pour ce qui concerne la stabilité du trouble, des échantillons de bière en bouteilles, contenant les additifs d'éthers de cellulose ont été refroidis pendant la nuit à 0°C et ensuite chauffés à environ 24°C. Le trouble a été mesuré à la vue et avec un compteur de trouble courant. Au cours d'un essai accéléré de stabilité, la bière en bouteilles a été emmagasinée à 40,6°C avec détermination périodique du trouble. Les résultats typiques obtenus en utilisant un éther de cellulose du procédé A pré-

7  
750063  
cédent (HPCMC-A) et deux bières commerciales différentes sont données dans le tableau II.

TABLEAU II  
STABILITE DU TROUBLE

5 Essais Additif d'essai	Bière A		Bière B	
	Au départ	25 jours/ 40°C	Au départ	25 jours/ 40°C
5 néant	17	162	44	170
6 40 ppm de HPA	20	230	63	155
10 7 40 ppm de HPCMC-1A	17	145	46	155

Une observation visuelle d'une bière traitée avec du HPCMC-A a confirmé l'efficacité de ce dernier comme stabilisant de la mousse de bière, donnant un velouté très avantageux, une mousse adhérant ou s'accrochant bien en même temps qu'une clarté et une absence de développement de trouble, qui sont supérieurs en rendement uniforme à ce que l'on obtenait avec les éthers de cellulose antérieurement disponibles.

EXEMPLE 2

20 Estimation de stabilisants de mousse formés par des éthers de cellulose

Les propriétés de la mousse sont depuis longtemps un aspect important dans la vente de la bière. Pour satisfaire à cette exigence accrue de ce facteur "attrait pour l'oeil", des stabilisants plus efficaces de mousse sont nécessaires. Lorsqu'on examine 25 les stabilisants potentiels, on doit prendre en considération quatre facteurs principaux.

Le trouble est mesuré à la fois par une observation visuelle d'un technicien spécialisé et par un compteur de trouble qui détermine le rapport de la lumière réfléchie à la lumière transmise 30 sur une échelle de 0-500 unités, une lecture plus élevée indiquant une bière plus trouble.

Le temps d'affaissement et la vitesse d'affaissement sont mesurés en versant de la bière refroidie (5°C) dans un verre propre de 227 cm<sup>3</sup> sous des conditions contrôlées et en mesurant la hauteur de mousse et la durée d'affaissement. Les brasseurs recherchent généralement un temps d'affaissement dans le verre, supérieur à 240 secondes.

Le "accrochage" est déterminé par une observation visuelle d'un technicien spécialisé après l'affaissement du col initial de

mousse.

Dans un essai plus précis de stabilité de mousse, une bouteille de bière froide est déversée lentement sur la face latérale d'un entonnoir de verre courant (capacité de 500 ml avec un diamètre supérieur de 145 mm), ainsi qu'au milieu d'un verre gradué propre de 1000 ml, ayant un diamètre de 50 mm. Les volumes de la bière liquide et de la mousse de bière sont mesurés à des intervalles précis de 1 minute après que la bière s'est écoulée de l'entonnoir pendant 5 minutes. En outre, on mesure le temps total d'affaissement jusqu'au moment où la surface de la bière est visible à travers la mousse lorsqu'on examine celle-ci depuis le haut. La cotation est alors calculée à partir de la formule suivante :

$$15 \quad \text{Cotation} = \left( \frac{A_1}{C_1} + \frac{A_2}{C_2} + \frac{A_3}{C_3} + \frac{A_4}{C_4} + \frac{A_5}{C_5} \right) \times \frac{1000}{5T}$$

dans laquelle A est le volume de bière à l'intervalle de temps souscrit, C est le volume de mousse à l'intervalle de temps souscrit et T est le temps total d'affaissement. Une cotation de 0-20 est excellente, elle est très bonne pour 21-30, elle est bonne pour 31-40, 20 elle est moyenne pour 41-50 et elle est mauvaise pour une valeur supérieure à 50.

Les résultats d'essai typiques donnés dans les tableaux suivants ont été obtenus au cours d'essais successifs avec une bière commerciale mise en bouteille et dans des brassins d'installation pilote, où l'additif a été incorporé dans le conduit de transfert juste avant la filtration finale. Tous les essais ont été menés en prévoyant des témoins appropriés et ont été répétés avec un alginat d'hydroxypropyle commercial comme stabilisant standard.

On a obtenu une définition préliminaire de l'activité 30 de substitution pour des éthers d'hydroxypropyl carboxyméthyl cellulose en partant de mesures de trouble avec une bière mise en bouteilles et prévue pour la vente au détail. Les mesures de la stabilité de mousse ont été faites sur des matières ayant satisfait à l'essai de trouble.

35 Les résultats typiques donnés dans le tableau III montrent une substitution molaire d'hyd. oxypropyle utilisable, supérieure à 1,2, et un degré de substitution de carboxyméthyle de 0,2-0,6. Les dérivés hydroxybutyles sont similaires.

9  
TABLEAU III  
Ether d'hydroxypropyl carboxyméthyl cellulose (HPCMC)

Essai <sup>a</sup>	Additif <sup>b</sup>	Troublé	Afaissement, minutes	Cotation <sup>c</sup>
8	témoin	25	--	--
5 9	HPA	65	--	A
10	1,05 HP+O,1 CM	125	--	NA
11	1,14 HP+O,32 CM	170	--	NA
12	1,4 HP+O,33 CM	61	--	A
13	0,54 HP+O,38 CM	314	--	NA
10 14	1,14 HP+O,39 CM	241	--	NA
15	1,2 HP+O,4 CM	97	--	A
16	0,64 HP+O,46 CM	295	--	NA
17	0,86 HP+O,6 CM	>500	--	NA
18	témoin	22	5:24	--
15 19	HPA	27	6:50	A
20	1,84 HP+O,4 CM	33	6:08	A
21	1,52 HP+O,43 CM	42	5:23	A
22	2,1 HP+O,44 CM	32	5:55	A
23	1,26 HP+O,6 CM	37	5:42	A
20 24	témoin	38	5:24	--
25	HPA	49	6:50	A
26	0,6 HP+O,64 CM	210	7:34	NA
27	1,25 HP+O,34 CM	42	7:05	A
28	1,4 HP+O,55 CM	48	6:52	A
15 29	1,4 HP+O,64 CM	350	7:25	NA
30	témoin	24	6:08	--
31	HPA	75	7:44	A
32	0,17 HP+O,64 CM	>500	7:20	NA
33	0,35 HP+O,64 CM	>500	6:41	NA
30 34	0,24 HP+O,73 CM	>500	7:15	NA
35	2,3 HP+O,31 CM	28	6:19	A

a. additif, concentration = 40 ppm

b. HPCMC = hydroxypropyl (substitution molaire), carboxyméthyl (degré de substitution)

35 c. A - acceptable, NA - non acceptable

D'autres résultats intéressants pour la définition des limites de substitution pour les éthers améliorés de cellulose sont donnés dans les tableaux IV à VI. Il y a lieu de noter que les

éthers non ioniques (HPCMC et HEC) et aussi les éthers de hydroxyéthyl carboxyméthyl cellulose (HECMC) sont nettement moins efficaces comme additifs stabilisants des mousseuses.

TABLEAU IV

5

Autres éthers de cellulose							
Essai	Additif <sup>a</sup>	Substitution <sup>b</sup>	Trou-ble	Affaiss-ement	Sec/cm	Accro-chage	Cota-tion
36	témoin	--	33	5:25	49,2	G <sup>+</sup>	--
37	HPA	--	45	6:08	58,4	G <sup>+</sup>	A
10 38	HPCMC	2,0 HP+0,2 CM	38	6:00	59,0	G <sup>+</sup>	A
39	HPCMC	2,3 HP+0,31 CM	35	6:00	60,0	G <sup>+</sup>	A
40	HPMC	0,1 HP+1,6 Me	42	5:43	54,5	VG	NA
41	HEC	1,8 HE	38	5:39	53,0	VG <sup>+</sup>	NA

a. 40 ppm

15 b. HP - hydroxypropyle; CM - carboxyméthyle; Me - méthyle; HE - hydroxyéthyle

G = bon; VG = très bon; A = acceptable; NA = non acceptable

TABLEAU V

Autres éthers de cellulose								
Essai	Additif a	Substitution b	Trou-ble	Affaiss-ement	Sec/cm	Accro-chage	Mil-ler <sup>x</sup> Cota-tion	
20	témoin	--	22	5:24	60	F <sup>+</sup>	43	--
42	HPA	--	27	6:50	68	G <sup>+</sup>	17	A
43	HPCMC	1,2 HE+0,6 CM	52	6:26	80	F <sup>+</sup>	32	NA
25 44	HPCMC	1,1 HE+0,72 CM	127	5:46	79	G <sup>+</sup>	39	NA
45	HPCMC	1,05 HP+0,1 CM	34	5:34	65	G <sup>+</sup>	25	NA
46	HPCMC	1,26 HP+0,6 CM	37	5:42	72	VG	20	A
47	HPCMC	1,52 HP+0,43 CM	42	5:23	73	VG	37	A
48	HPCMC	1,84 HP+0,4 CM	33	6:08	68	VG <sup>+</sup>	18	A
30 49	HPCMC	2,0 HP+0,43 CM	32	6:55	70	G <sup>+</sup>	24	A
50	HPCMC	2,1 HP+0,44 CM	32	5:55	65	VG	32	A

a. HPA - 60 ppm ; autres - 40 ppm

x Cotation numérique de Miller: 0-20 excellent; 21-30 très bon;

41-50 moyen et >50 mauvais.

TABLEAU VI

Autres éthers de cellulose

Essai	Additif <sup>a</sup>	$\sum$	Trou-	Affais-	Sec/	Accro-	Cotation
			ble	sement	cm	chage	
5	52 témoin	109	34	6:01	76,9	E	--
	53 HPA	117	38	6:24	79,3	E	A
	54 2,0 HPO, 43 CM	118	38	6:25	80,2	E	A
	55 1,41 HPO, 43 CM	122	34	6:29	81,0	E	A
	56 1,84 HPO, 48 CM	120	34	6:11	77,3	E	A

10 a. 40 ppm

Des essais similaires avec plusieurs éthers de HPCMC, ayant une substitution molaire d'hydroxypropyle de 0,9-1,0 et un degré de substitution de carboxyméthyle de 0,4 ont donné des cotations acceptables pour plusieurs des bières vérifiées mais pas pour toutes, 15 et ils ont de ce fait été cotés comme non acceptables pour une utilisation générale.

Des résultats typiques provenant d'essais d'affaissement et d'"accrochage", en utilisant deux bières différentes d'installations pilotes et plusieurs concentrations d'additifs sont donnés 20 dans le tableau VII. Il y a lieu de noter qu'une quantité de 40 ppm de HPCMC est aussi bonne qu'une quantité de 60 ppm du HPA standard.

TABLEAU VII

Concentration de HPCMC

Essai	Additif <sup>a</sup>	Bière A		Bière B	
		Affais- sement	Accro- chage <sup>b</sup>	Affais- sement	Accro- chage <sup>b</sup>
25	57 témoin	5:37	E <sup>-</sup>	5:21	G
	58 60 ppm HPA	6:24	VG	5:58	VG
	59 20 ppm HPCMC - 7,1	5:42	S	5:39	VG
30	60 ppm HPCMC - 7,1	5:58	E	5:49	VG
	61 60 ppm HPCMC - 7,1	6:00	E	5:55	VG
	62 20 ppm HPCMC - 7,2	6:08	E	5:50	VG
	63 40 ppm HPCMC - 7,2	6:16	E <sup>-</sup>	5:57	VG
	64 60 ppm HPCMC - 7,2	6:27	VG <sup>+</sup>	5:59	VG

35 a. HPO, 43 CM; HPO, 20 CM

b. S = excellent; VG = très bon; G = bon.

Les résultats donnés dans le tableau VIII montrent que l'utilisation de p-hydroxybutyrate de n-heptyle comme agent chimique de

pasteurisation modifie nettement et diminue les caractéristiques de mousse.

TABLEAU VIII

5	Essai	Additif <sup>a-c</sup>	Additif chimique de pasteurisation		
			Affaissement	Sec/cm	Accrochage
	65	témoin	6:31	75,2	VG <sup>+</sup>
	66	HPA	7:15	79,0	VG <sup>+</sup>
	67	HPCMC - 8,1	7:12	78,5	VG <sup>-</sup>
	68	HPCMC - 8,2	7:10	75,4	VG <sup>+</sup>
10	69	HPCMC - 8,3	7:11	74,3	E
	70	WS-7	5:53	67,9	VG
	71	WS-7 + HPA	6:43	82,2	G <sup>+</sup>
	72	WS-7 + HPCMC - 8,1	6:44	82,2	G
	73	WS-7 + HPCMC - 8,2	6:48	77,0	G
15	74	WS-7 HPCMC - 8,3	6:30	76,4	VG

a. conc : HPA, HPCMC - 40 ppm; WS-7 - 10 ppm

b. HPCMC - 8,1 : 2,0 HP+G,43 CM

HPCMC - 8,2 : 1,41 HP+G,43 CM

HPCMC - 8,3 : 1,84 HP+G,48 CM

20 c. WS-7 : p-hydroxybenzoate de n-heptyle

Ces essais de traitement en réservoirs d'installations pilotes montrent l'effet préjudiciable du p-hydroxybenzoate de n-heptyle sur la stabilité de la mousse de bière et montrent aussi l'inefficacité des éthers de cellulose dans le rétablissement des propriétés avantageuses de mousse lorsqu'on les utilise en combinaison avec un p-hydroxybenzoate d'alkyle.

## REVENDICATIONS

1. Un stabilisant de mousse pour boisson fermentée à base de malt, caractérisé en ce qu'il consiste en un éther d'hydroxyalkyl carboxyméthyl cellulose, soluble dans l'eau, ayant une substitution molaire d'hydroxyalkyle d'au moins 1,2, les groupes hydroxyalkyle comportant 3 ou 4 atomes de carbone, et un degré de substitution de carboxyméthyle de 0,2 à 0,6.

2. Le stabilisant suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il présente une substitution molaire d'hydroxyalkyle de 1,2 à 2,5.

3. Le stabilisant suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il présente un degré de substitution de carboxyméthyle de 0,3 à 0,5.

4. Le stabilisant suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que sa solution aqueuse à 2% en poids a une viscosité de 20 à 8.000 centipoises à 20°C et à un pH de 7.

5. Un procédé de traitement de boissons fermentées à base de malt pour augmenter la stabilité de mousse, comprenant l'addition à la boisson d'un éther de cellulose soluble dans l'eau, caractérisé en ce qu'on ajoute à la boisson un éther d'hydroxyalkyl carboxyméthyl cellulose, soluble dans l'eau, ayant une substitution molaire d'hydroxyalkyle d'au moins 1,2, les groupes d'hydroxyalkyle comportant 3 ou 4 atomes de carbone, et un degré de substitution de carboxyméthyle de 0,2 à 0,6.

6. Un procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que l'éther de cellulose ajouté à la boisson a une substitution molaire d'hydroxyalkyle de 1,2 à 2,5.

7. Un procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que l'éther de cellulose ajouté à la boisson a un degré de substitution de carboxyméthyle de 0,3 à 0,5.

8. Un procédé suivant l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisé en ce qu'on ajoute 10 à 200 parties en poids du stabilisant pour 1 million de parties en poids de la boisson.

9. Boissons fermentées à base de malt, caractérisées en ce qu'elles comprennent un stabilisant de mousse consistant en un éther d'hydroxyalkyl carboxyméthyl cellulose, soluble dans l'eau, ayant un degré molaire d'hydroxyalkyle d'au moins 1,2, de préférence de 1,2 à 2,5, les groupes d'hydroxyalkyle comportant 3 ou 4 atomes de car-

bone, et un degré de substitution de carboxyméthyle de 0,2 à 0,6, de préférence de 0,3 à 0,5.

10. Un procédé amélioré d'augmentation de la stabilité de mousse de boissons fermentées à base de malt, tel que décrit ci-dessus, notamment dans les exemples donnés.

11. Les boissons fermentées à base de malt, obtenues par le procédé suivant l'une quelconque des revendications 5 à 8 ou 10 et/ou telles que décrites ci-dessus, notamment dans les exemples donnés.

BRUXELLES, le 1er octobre 1970

P.P. de Alfa-Siikal-Soni Company to The Brew Chemical Company

P.P. de J. GEVERS & C°

